

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01286256 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 11 . 89**

(51) Int. Cl. **H01M 4/86**

(21) Application number: **63115794**

(22) Date of filing: **12 . 05 . 88**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **YANAGIHARA NOBUYUKI  
ITO KUNIO  
TANABE MIEKO  
UCHIDA MAKOTO**

(54) **ELECTRODE FOR FUEL CELL**

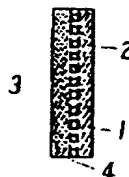
is obtained.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

**PURPOSE:** To obtain a cell with the excellent mechanical strength and catalyst activity and low performance reduction by containing fiber-shaped graphite in a water-repellent layer.

**CONSTITUTION:** A water-repellent layer 3 containing fiber-shaped graphite and a catalyst layer 2 are pressed and molded via a conducting porous substrate 1 to form an electrode. The water-repellent resin of the water-repellent layer 3 is fiber-shaped resin, at least conducting fine grains are partially coated on the surface of the fiber-shaped graphite. The fiber-shaped graphite has the diameter of  $10^{-2} \sim 10 \mu\text{m}$  and the length of  $10 \sim 10^3 \mu\text{m}$ , and 5~20wt % of it is contained for 100wt % of the water-repellent layer 3. Fiber-shaped graphite is contained only in the water-repellent layer 3 not participating in the electrode reaction, the durability and mechanical strength of the electrode itself are improved. No fiber-shaped graphite is contained in the catalyst layer 2 directly participating in the electrode reaction, the catalyst action is effectively exerted, the electrode excellent in both performance and strength



⑫ 公開特許公報(A) 平1-286256

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月17日

H 01 M 4/86

H-7623-5H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑬ 発明の名称 燃料電池用電極

⑰ 特 願 昭63-115794

⑱ 出 願 昭63(1988)5月12日

⑲ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	伊 藤 邦 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	田 辺 美 恵 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

産業上の利用分野

1、発明の名称

燃料電池用電極

本発明は気体燃料として水素、炭化水素、液体燃料としてメタノール、ヒドラジンなどの還元剤を用い、空気、酸素を酸化剤とする燃料電池の電極に関するものである。

2、特許請求の範囲

従来の技術

(1) 撥水性樹脂と導電性微粉末からなる撥水層と、触媒を担持した導電性微粉末からなる触媒層を、導電性多孔質基体を介して、加圧成型してなる燃料電池用電極において、前記撥水層が繊維状黒鉛を含有することを特徴とする燃料電池用電極。

この種の燃料電池用電極には、通常、導電性多孔質基体、例えば、タンタル、白金、炭素質材料などからなる網状あるいは布状の基体を介して、その表面に白金などの触媒を担持しているカーボン質材料、例えば、活性炭、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素質担体を結着剤、例えば、フッ素樹脂などと共に塗着して触媒層を構成している。しかしながら、この電極を用いて燃料電池を組み立てた時に、あるいは燃料電池を発電する時に、電極を構成する触媒層が基体から剝離したり、触媒層構成粒子が脱落する現象が起り、燃料電池の出力が発電経過と共に低下するなどの課題があった。そこで、基体との密着性、又は触媒層間の結着力は結着剤の量を増加すると大きく

(2) 撥水性樹脂が繊維状フッ素樹脂である特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用電極。

(3) 繊維状黒鉛の直径と長さが各々 $10^{-2} \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 10^3 \mu\text{m}$ であり、繊維状黒鉛が撥水層重量当り5～20重量%含有する特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用電極。

(4) 繊維状黒鉛の表面に少なくとも導電性微粒子が部分的に被覆されている特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用電極。

3、発明の詳細な説明

なるが、電気抵抗も大きくなるため、電極電位が下がってしまう。そこで、さらに導電性多孔質基体の表面に塗着している触媒層の中に繊維状物質を5~30%程含有させて、触媒を担持してある活性炭、グラファイト、カーボンブラックなどの多孔質導電性担体と基体との密着力、あるいは触媒粉体間の結着力を向上させる提案がある(特開昭59-127372号公報)。

#### 発明が解決しようとする課題

この様な従来の構成では、触媒層中に含有する繊維状物質がガラスウール、シリカウール、シリカ・アルミナウール、アルミナウール、タンタル、その他の耐酸性金属ウール、炭素ウール等であり、これらの繊維状物質は直接触媒作用に関係しないために、触媒量を一定にすれば、当然、電極の厚さが厚くなり、燃料電池本体が大型化となる。電極自体の厚さを変化させないと触媒部分が少なくなり、電極全体の触媒活性が低くなる。このために電池性能の耐久性が減少し、しかも大型化となるなどの課題を有している。

層によって保持させ直接電極反応に関与する触媒層には繊維状黒鉛は含有させないで、触媒作用が効果的に働くようになっている。即ち、電極自体の耐久性と電極性能を発揮する部分を別々に分けて、耐久性を強くする部分を撥水層部分が分担し、電極性能を向上させる部分を触媒層部分が受け持つ事になる。この様に、電極の保持すべき機能を各々が分担し合せて、優れた電極を得ることが出来ることとなる。

#### 実施例

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

市販の炭素粉末(バルカンXC-72R・キャボット社製)を塩化白金酸( $H_2PtCl_6$ )水溶液の中に入れ、十分攪拌した後、35%ホルマリン( $HCHO$ )溶液を適量加える。その後30重量%カ性カリ( $KOH$ )水溶液を除々に加えて $H_2PtCl_6$ を還元する。還元反応が完了し、白金( $Pt$ )が炭素粉末の表面に担持された状態で、さらに十分水洗、乾燥する。得られた触媒担持炭素粉末には $Pt$ 10重量%が含有する様に触媒溶液を調整した。

そこで、本発明はこの様な課題を解決するもので、電極の耐久性に優れ、しかも長期間、発電しても性能低下の少ない燃料電池用電極を得ることを目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

この課題を解決するために、本発明は撥水性樹脂と導電性微粉末からなる撥水層と、触媒を担持した導電性微粉末からなる触媒層を、導電性多孔質体を介して、加圧成型してなる燃料電池用電極において、前記撥水層に繊維状黒鉛を含有したものである。

また、撥水性樹脂が繊維状フッ素樹脂であり、繊維状黒鉛の直径と長さが各々 $10^{-2} \sim 10 \mu m$ 、 $10 \sim 10^3 \mu m$ 、撥水層重量当り5~20重量%含有し、さらに繊維状黒鉛の表面に導電性微粒子が部分的に被覆されているものである。

#### 作用

このような構成により、電極反応には関与しない撥水層にのみ、繊維状黒鉛を含有させる事により、電極自体の耐久性、機械的強度を、この撥水

この触媒担持炭素粉末を結着剤と共に用いて触媒層を形成した。つぎに、市販の炭素粉末をフッ素樹脂の分散液中に浸漬し、十分攪拌した後、炭素粉末に繊維状のフッ素樹脂を形成させ、さらに、直径 $10^{-2} \sim 10 \mu m$ 、長さ $10 \sim 10^3 \mu m$ 程度の繊維状黒鉛を加え、混合攪拌し、撥水層を形成させた。この両者を導電性多孔質基体を介して各々両表面に塗着し、加圧、成型して電極を構成した。この電極の構成を第1図に示す。又この電極を空気極と燃料極に用いた液体燃料電池の構成を第2図に示す。導電性多孔質基体1を介して、その両面に繊維状黒鉛を含有する撥水層3と触媒層2を形成し、この基板を空気極や燃料極を構成する燃料電池用電極4として用いた。空気極5は導電性多孔質基体6を介して撥水層7と触媒層8からなり、撥水層7のガス側に空気室9があり酸化剤である空気が入口10から供給され、出口11から排出される。触媒層8側には陽イオン交換膜12があり、この陽イオン交換膜12を介して燃料極13が配置されている。燃料極13において

も導電性多孔基体14を介して撥水層15と触媒層16からなり、触媒層16は陽イオン交換膜12側に接し、撥水層15は燃料室17側に配置されている。メタノール燃料は入口18から供給され、出口19より排出される。両電極は固定枠20で固定されている。この様な構成からなる液体燃料電池の寿命特性を第3図に示す。この本発明の燃料電池をAとする。

つぎに、繊維状黒鉛の表面に導電性微粒子が部分的に被覆されている炭素材料を撥水層に含有させた電極を作り、この電極を空気極と燃料極に用いた液体燃料電池をBとする。ここで、繊維状黒鉛の表面に微粒子の炭素粉末を強固に結合させる方法として、「化学技壇」1988年9月号(P. 19)記載の粉体の表面改質方法を採用した。この表面改質法(高速気流中衝撃カプセル化)は繊維状黒鉛の表面に静電的に導電性微粒子を付着させる。この状態では繊維状黒鉛と導電性微粒子間での結合力が弱く、導電性微粒子が脱離するので、さらに導電性微粒子付着の繊維状黒鉛複合体

固定されているために、電極を構成する炭素粉末との結合力がよく、炭素粉末の脱落もなく、導電性多孔質基体との密着性も優れ、両者間での剥離も認められなかった。

また、触媒層には触媒付炭素微粒子のみ存在しているために、触媒の活用度が高く、しかも電極の厚さも厚くならず、電池本体も大型化にならない。とくに撥水層で繊維状のフッ素樹脂と繊維状黒鉛とが電極内で絡み合っているのので、さらに電極自体の強度を向上させ、この事が燃料電池の寿命を伸長させている。

本実施例では、燃料電池の一例として空気極とメタノール極に用いた例を取り上げたが、撥水層と触媒層を有する電極であればいずれの種類の電極でもよい。例えば、水素極、炭化水素電極などのガス拡散電極にも用いる事ができる。繊維状黒鉛はとくに撥水性があるので、撥水層側に用いる方が望ましい。触媒層側に用いると触媒活性を低下させ、触媒能力を十分発揮させる事ができない。

繊維状黒鉛の直径は $10^{-2}\mu\text{m}$ より細いと強度

を回転ドラム中で高速気流によって回転させて、高速気流の応力によって、打ち込むように両者間で衝撃を与え、強固に繊維状黒鉛の表面を部分的に被覆した複合体を作ることができる。

また、比較のために、繊維状黒鉛を含有していない電極を用いた液体燃料電池をCとする。

第3図に示すように、繊維状黒鉛を含有していない撥水層からなる電極を空気極、燃料極に用いた液体燃料電池では、電流密度 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.6\text{MH}_2$ ,  $30\%$ 電解液、温度 $60^\circ\text{C}$ の条件下で作動時間 $1,000\text{h}$ で電圧が $0.4\text{V}$ から $0.2\text{V}$ まで低下した。これに対して、本発明型電池A・Bでは $2,000\text{h}$ 作動しても殆んど性能低下が見られない。電池性能が低下した電池Cの電極を分解してみると導電性多孔質基板を境にして撥水層部分がはくりして電極自体の抵抗が大きくなっている事がわかった。また、燃料極側の撥水層の炭素粉末が脱落している事も見られた。

とくに本発明の電池Bでは第4図に示すように繊維状黒鉛21の表面に炭素微粒子22が強固に

的な面で効果が少なくなる。 $10\mu\text{m}$ 以上では太くなりすぎて電極の厚さの点で、抵抗が大きくなり、電極性能上望ましくない。

一方、長さが $10\mu\text{m}$ 以下では強度的に不十分である。 $10^3\mu\text{m}$ 以上では長くなりすぎて、結合度合いの点においてやはり、電極自体の強度的な面において問題を発生する。したがって、総径、長さは各々 $10^{-2}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\sim 10^3\mu\text{m}$ の範囲が最適な条件と云う事になる。また、この添加量が5重量%より少ないと電極の強度アップにならず、20重量%以上では表面積、多孔度との係わりにおいて導電性多孔質基体との密着性がわるくなり、5~20重量%の範囲が最適である。

#### 発明の効果

以上の様に、本発明によれば、電極自体の機械的強度が大きく、触媒活性度も高く、長期間作動しても性能低下の少ない燃料電池用電極を提供できるという効果が得られる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の燃料電池用電極の断面図、第

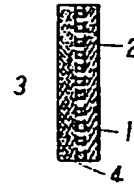
2図は本発明の電極を用いた液体燃料電池の構造図、第3図はアルコール燃料電池の寿命特性を示し、従来型電極を用いた電池と本発明の電極を用いた電池を比較した図、第4図は繊維状黒鉛に炭素微粒子が結合したモデル図である。

1 ……導電性多孔質基体、2 ……触媒層、3 ……撥水層（繊維状黒鉛含有）、5 ……空気極、7 ……空気極の撥水層、12 ……陽イオン交換膜、13 ……燃料極、15 ……燃料極の撥水層、21 ……繊維状黒鉛、22 ……炭素微粒子。

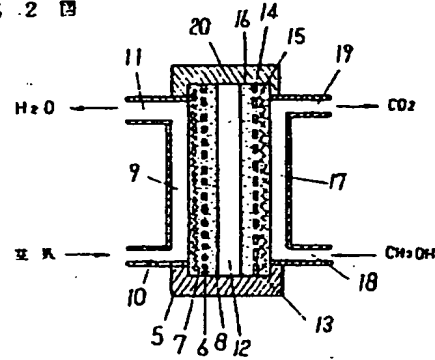
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

- 1 — 導電性多孔質基体  
2 — 触媒層  
3 — 撥水層  
4 — 燃料電池用電極

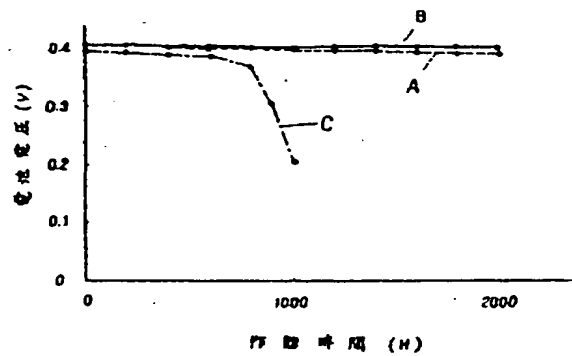
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

